



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 196 33 173.0-45  
22 Anmeldetag: 17. 8. 96  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 10. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:

Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

72 Erfinder:

Blum, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 42897 Remscheid,  
DE; Engel, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 42349 Wuppertal,  
DE; Klein, Klausjörg, Dipl.-Ing., 42289 Wuppertal,  
DE; Kühhirt, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 42857  
Remscheid, DE; Vogt-Birnbrich, Bettina, Dipl.-Chem.  
Dr., 42719 Solingen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 22 27 289 B2

54 Verfahren zur Mehrschichtlackierung

- 57 Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Grundierungsschicht, einer Basislacksschicht und einer oder mehrerer Klarlacksschichten auf ein Substrat, das eine autophoretisch beschichtbare metallische Oberfläche aufweist, wobei zwischen dem Auftrag der Grundierungsschicht und dem Auftrag der Basislacksschicht eine Zwischenschicht aufgetragen werden kann, bei dem die Grundierungsschicht als erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel durch autophoretische Abscheidung aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf die weiteren Überzugsschichten aufgebracht werden, so daß die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80-130 µm liegt und die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlacksschichten bei 40-80 µm liegt.

DE 196 33 173 C 1

DE 196 33 173 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung von einer autophoretisch beschichtbare metallische Oberfläche aufweisenden Substraten.

Heutige, hochwertige Kraftfahrzeugserienlackierungen werden im allgemeinen erzeugt durch elektrophoretische Abscheidung einer vor Korrosion schützenden Grundierung auf eine in der Regel mit einer Konversionsschicht versehene Rohkarosse, und nachfolgender Spritzapplikation von Folgeschichten bestehend aus einer Füllerschicht und einer anschließend aufgetragenen dekorativen Zwecken dienenden Lackierung aus farb- und/oder effektgebender Basislackschicht und einer die Oberfläche versiegelnden schützenden Klarlackschicht. Die Konversionsschicht auf den unbeschichteten Rohkarossen wird erzeugt durch eine erheblichen Aufwand bedeutende chemische Vorbehandlung, im allgemeinen bestehend aus Phosphatierung und Passivierung.

Die Gesamtschichtdicke derartiger Kraftfahrzeuglackierungen liegt in der Praxis zwischen 90 und 130  $\mu\text{m}$ , die sich als Summe aus 15 bis 25  $\mu\text{m}$  Schichtdicke für die Grundierung, 30 bis 40  $\mu\text{m}$  für die Füllerschicht, 10 bis 25  $\mu\text{m}$  für die Basislackschicht und 30 bis 40  $\mu\text{m}$  für die Klarlackschicht ergibt. Es ist aber bisher notwendig, diese Schichtdicken erheblich zu überschreiten, wenn Lackierungen mit besonders gutem optischem Erscheinungsbild, d. h. mit herausragendem Glanz und Decklackstand beispielsweise bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen der Ober- und Luxusklasse erzielt werden sollen. In der DE-A-42 15 070 und in der DE-A-38 39 905 wird beispielsweise der Auftrag mehrerer Klarlackschichten auf eine Basislackschicht beschrieben. Es ergeben sich dann Schichtdicken von über 110  $\mu\text{m}$ , z. B. bis zu 170  $\mu\text{m}$ , was aus Gründen der Materialersparnis und Gewichtersparnis am fertigen Fahrzeug unerwünscht ist.

Aus der DE-B-22 27 289 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine Zweischichtlackierung hergestellt wird durch elektrophoretische Abscheidung einer Überzugsschicht auf einer zuvor autophoretisch auf eisen- und/oder zinkhaltigen Metalloberflächen abgeschiedenen, elektrisch leitfähigen Überzugsschicht. Das autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (Autophoreselack) enthält elektrisch leitendes Material, insbesondere 10 bis 100 g elektrisch leitenden Kohlenstoff pro Liter des Überzugsmittels.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere Kraftfahrzeuglackierungen, die den Anforderungen eines herausragenden Glanzes und Decklackstands genügen, ohne das normale Maß der Gesamtschichtdicken von Kraftfahrzeuglackierungen zu überschreiten und ohne dabei Nachteile im Gesamteigenschaftsniveau hinnehmen zu müssen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Grundierungsschicht, einer Basislackschicht und einer oder mehrerer Klarlackschichten auf ein Substrat, das eine autophoretisch beschichtbare metallische Oberfläche aufweist, wobei zwischen dem Auftrag der Grundierungsschicht und dem Auftrag der Basislackschicht eine Zwischenschicht aufgetragen werden kann, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Grundierungsschicht als erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel durch autophoretische Abschei-

dung aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf die weiteren Überzugsschichten aufgebracht werden, so daß die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80–130  $\mu\text{m}$  liegt und die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschichten bei 40–80  $\mu\text{m}$  liegt.

Es ist besonders günstig, wenn die erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel erstellt wird, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt. Auf eine solche erste Überzugsschicht kann dann bevorzugt die direkt folgende Schicht durch elektrophoretische Abscheidung eines elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittels aufgebracht werden, das bevorzugt zu einer elektrisch isolierenden zweiten Überzugsschicht führt. Als zweite Überzugsschicht kann eine Zwischenschicht gebildet und eingebrannt werden, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird, die mit einer oder mehreren Klarlacküberzugsmitteln überlackiert wird.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als zweite Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel durch elektrophoretische Abscheidung gebildet, die mit einer oder mehreren Klarlackschichten überlackiert wird.

Beim Arbeiten mit einer Zwischenschicht als zweite Überzugsschicht wird bevorzugt so gearbeitet, daß die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus bei 90–130  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt unter 110  $\mu\text{m}$  liegt.

Wird als zweite, elektrophoretisch abgeschiedene Überzugsschicht eine Basislackschicht gebildet, so liegt die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus bevorzugt bei 80–110  $\mu\text{m}$ .

Zusammenfassend ergeben sich für die Erfindung zwei bevorzugte Ausführungsformen:

Eine erste liegt in einem Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem autophoretisch beschichtbare, metallische Oberfläche aufweisenden Substrat, bei dem eine erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel autophoretisch abgeschieden und anschließend eingebrannt wird, worauf weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als autophoretisch abscheidbares Überzugsmittel ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt, worauf nach dem Einbrennen der ersten Überzugsschicht eine elektrisch isolierende zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird, die mit einer vierten, transparenten Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel überlackiert und mit dieser gemeinsam eingebrannt wird, worauf gegebenenfalls eine oder mehrere weitere transparente Überzugsschichten aufgetragen werden, wobei die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus zwischen 90 und 130  $\mu\text{m}$ , bevorzugt unter 110  $\mu\text{m}$  liegt und die Trockenschichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder die Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschichten zwischen 40 und 80  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 40 und 60  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Klarlackschicht kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen, wobei die erste Klarlackschicht bevorzugt vor Auftrag der weiteren Klarlackschichten

eingebraunt wird. Werden mehrere Klarlackschichten aufgetragen, so können diese aus dem gleichen oder verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Eine zweite besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem eine autophoretisch beschichtbare, metallische Oberfläche aufweisenden Substrat, bei dem eine Grundierung aus einem autophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel autophoretisch aufgetragen und anschließend eingebraunt wird, worauf eine farbund/oder effektgebende Basislackschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel aufgebracht und eingebraunt wird und diese danach ohne Aufbringen von Zwischenschichten mit einem oder mehreren Klarlacküberzügen versehen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als autophoretisch abscheidbares Überzugsmittel ein solches verwendet, das zu einer im eingebraunten Zustand elektrisch leitfähigen Grundierungsschicht führt, die Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird, die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlackschichten zwischen 40 und 80 µm, bevorzugt zwischen 40 und 60 µm liegt und die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80 bis 110 µm liegt. Die Klarlackschicht kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen, wobei die erste Klarlackschicht bevorzugt vor Auftrag der weiteren Klarlackschichten eingebraunt wird. Werden mehrere Klarlackschichten aufgetragen, so können diese aus dem gleichen oder verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Überraschenderweise weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierungen eine den hohen Anforderungen der Autosekientlackierung genügende Haftung zwischen der ersten, autophoretisch abgeschiedenen Überzugsschicht und der zweiten, elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsschicht auf.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel an sich bekannte autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel verwendet werden zur Erzeugung der ersten Überzugsschicht, wobei das autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel bevorzugt Bestandteile enthält, die der ersten Überzugsschicht im eingebraunten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen.

Bei den autophoretisch abscheidbaren Überzugsmitteln handelt es sich um Überzugsmittel auf Basis wäßriger Bindemitteldispersionen mit negativer Oberflächenladung der Bindemittelteilchen. Aufgrund ihres in der Regel sauren pH-Wertes von beispielsweise zwischen 1 und 6, bevorzugt zwischen 1,5 und 5,0, und ihres in der Regel oxidierenden Charakters sind Autophoreselacke befähigt, ausreichend unedle Metalloberflächen unter Freisetzung entsprechender Metallionen anzugreifen. Wird dabei im Bereich der Metalloberfläche eine Metallionenkonzentration erreicht, die ausreicht die in der Wasserphase dispergierten Bindemittelteilchen zu destabilisieren und zu koagulieren, so kommt es zur Abscheidung eines Überzugsfilms auf der Metalloberfläche.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel besitzen im allgemeinen einen niedrigen Festkörpergehalt von

beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze in der Regel beispielsweise 5 Gew.-% und die Obergrenze beispielsweise 10 Gew.-% beträgt. Sie enthalten neben autophoretisch abscheidbarem filmbildenden Bindemittel, Wasser, Säure und gegebenenfalls elektrisch leitfähigen Bestandteilen in der Regel auch Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls Vernetzer für die Bindemittel, Füllstoffe, Pigmente und lackübliche Additive.

Die für die Erzeugung der ersten Überzugsschicht erfindungsgemäß verwendbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Autophoreselacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der ersten Überzugsschicht verwendbaren Autophoreselacke enthalten ein oder mehrere an sich neutrale oder anionische Gruppen aufweisende, filmbildende Bindemittel. Sie können, insbesondere falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend oder physikalisch trocknend (thermoplastisch) sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Bindemittel und gegebenenfalls enthaltene Vernetzer liegen als wäßrige Dispersion mit negativer Oberflächenladung der Teilchen vor. Die negative Oberflächenladung stabilisiert die dispergierten Teilchen in der wäßrigen Phase. Die negative Oberflächenladung kann beispielsweise von anionischen Gruppen im Bindemittel und/oder insbesondere bei an sich neutralen Bindemitteln von anionischem Emulgator für das Bindemittel und die Vernetzer herrühren. Beispiele für anionische Gruppen im Bindemittel sind anionische Gruppen des Bindemittels an sich, beispielsweise Carboxylgruppen oder Sulfonatgruppen, und/oder anionische Reste aus der Bindemittelherstellung, beispielsweise aus der Herstellung eines an sich neutralen Bindemittels. Beispiele für anionische Reste aus der Bindemittelherstellung sind Sulfatgruppen als im Bindemittel enthaltene Überreste aus einer durch Peroxodisulfat initiierten radikalischen Polymerisation. Sowohl die Bindemittelkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen an sich keinerlei Beschränkung; es können lackübliche, dem Fachmann geläufige Harze verwendet werden. Beispielsweise können als filmbildende Bindemittel Polyester-, Polyurethan-, Epoxid- und/oder Polymerisatharze verwendet werden. Polymerisatharze, d. h. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsionspolymerisation oder Saftpolymerisation hergestellte Bindemittel sind besonders bevorzugt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Insbesondere bevorzugt sind übliche wäßrige, thermoplastische Polymerisatdispersionen (Latices), die Homo- oder Copolymere von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Glastemperaturen beispielsweise zwischen 0 und 100°C als disperse Phase enthalten. Beispiele für geeignete olefinisch ungesättigte Monomere zum Aufbau solcher Homo- und Copolymeren sind (Meth)acrylsäureester, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat; Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. Glycidyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, anionische Gruppen enthaltende Monomere, wie Alkali- z. B. Natrium-2-Sulfoethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure; aber auch Monomere ohne weitere funktionelle Gruppen oder mit anderen funktionellen Gruppen, wie z. B. Ethylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Butadien. Beispiele für im Rahmen der Erfin-

5 dung geeignete wäßrige Polymerdispersionen sind Styrol/Butadien-, Butadien/Acrylnitril-, Vinylchlorid-, Ethylen/Vinylacetat- sowie Vinylidenchlorid-Copolymerdispersionen, wobei letztere besonders bevorzugt sind. Beispiele für besonders bevorzugte anionische Gruppen aufweisende Vinylidenchlorid-Copolymerdispersionen und diese als Bindemittel enthaltende Autophoreselacke finden sich in WO 96 10 461.

Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer richtet sich nach der Funktionalität der Bindemittel, d. h. die Vernetzer werden aus üblichen, dem Fachmann geläufigen Vernetzern so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Bindemittel und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/blockiertes Isocyanat. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Autophoreselack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Autophoreselacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel enthalten eine oder mehrere freie Säuren in einer Menge zur Einstellung des vorstehend genannten pH-Bereichs und bevorzugt auch ein oder mehrere Oxidationsmittel. Beispiele für bevorzugte Säuren sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, und organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure. Flußsäure ist besonders bevorzugt. Beispiele für bevorzugte Oxidationsmittel sind Chromat, Dichromat, Bromat, Chlorat, Perchlorat, Permanganat, Persulfat, Peroxodisulfat. Besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid.

Eine besonders bevorzugte Kombination von Säure und Oxidationsmittel ist die Kombination Flußsäure/Wasserstoffperoxid.

Bevorzugt enthalten die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile. Sie sollen der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand, beispielsweise zwischen  $10^3$  und  $10^8$  Ohm·cm verleihen. Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige anorganische oder organische elektrische Leiter oder Halbleiter, wie sie für diesen Zweck üblich und dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z. B. aus Kupfer oder Edelstahl, Molybdändisulfid. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare elektrisch leitenden Kohlenstoff enthaltende autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel sind die in DE-A-22 27 289 beschriebenen. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der daraus abgeschiedenen Überzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des autophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittels beträgt der Anteil des oder der elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrische Leitfä-

higkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Bevorzugt enthalten die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel Pigmente und/oder Füllstoffe. Als Pigmente kommen beispielsweise übliche, anorganische oder organische, insbesondere säurefeste Pigmente und/oder Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid, aber auch Korrosionsschutzpigmente.

Pigmente, Füllstoffe sowie dem eingebrannten Autophoreselack elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile können beispielsweise als Pigmentsuspensionen (Pigmentslurrys) oder Pigmentanreibungen in Wasser und/oder organischen, wassermischbaren Lösemitteln, wie Glykole, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol; Alkohole, z. B. sec.-Butanol und Hexanol; Glykolether, z. B. Ethoxypropanol, Methoxypropanol und Butoxyethanol bei der Formulierung des erfindungsgemäß einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittels eingesetzt werden. Derartige Pigmentanreibungen sind auch im Handel erhältlich. Die DE-A-26 41 562 beispielsweise beschreibt die Vermischung von wäßrigen nicht-ionisch stabilisierten Pigmentdispersionen mit anionisch stabilisierten Harzdispersionen unter Erzeugung von zur Pigmentierung von Autophoreselacken geeigneten Pigmentkonzentraten. Diese können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel können weiterhin übliche Additive enthalten. Beispiele dafür sind übliche Lackadditive, wie Netzmittel, anionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren, Schutzkolloide, Verlaufsmittel, Korrosionsinhibitoren, Weichmacher, Antischaummittel, Lösemittel beispielsweise als Filmbildungsmittel, Lichtschutzmittel, Fluoride, insbesondere z. B. Eisentrifluorid, Hydrogenfluoride, komplexe Fluoranionen, z. B. Tetrafluoroborate, Hexafluorozirkonate, Hexafluorotitanate. Insbesondere Schutzkolloide und/oder Emulgatoren sind bevorzugt nur in kleinstmöglicher Menge enthalten, beispielsweise unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration, und entstammen bevorzugt den bei der Formulierung der autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel eingesetzten Bindemitteldispersionen. Beispielsweise handelt es sich um bei der Herstellung der Bindemitteldispersionen eingesetzte Schutzkolloide und/oder Emulgatoren.

Die in den folgenden Literaturstellen beschriebenen Zusammensetzungen von Autophoreselacken sowie Bindemittelsysteme sind im erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich einsetzbar: US 3 585 084, US 3 592 699, US 3 709 743, US 3 776 848, US 3 791 431, US 3 829 371, US 3 839 097, US 3 914 519, US 3 936 546, US 3 955 532, US 3 960 610, US 4 012 351, US 4 103 049, US 4 104 424, US 4 108 817, US 4 191 676, US 4 347 172, US 4 373 050, US 4 411 937, US 4 657 788, EP-A-0 037 750, EP-A-0 046 268, EP-A-0 132 828, EP-A-0 186 113, DE-A-37 27 382, WO 93 15 154, WO 93 15 155, WO 96 10 461; sofern nicht beschrieben, können diesen Zusammensetzungen Bestandteile zugesetzt werden, die der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen. Auf die vorstehend zitierten Literaturstellen und die in diesen zitierten weiteren Patentedokumente wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausdrücklich, je-

doch nicht ausschließlich, Bezug genommen.

Zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht können beim erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise und bevorzugt elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel verwendet werden. Hierzu sind die an sich bekannten anodisch oder kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacke (ETL) geeignet.

Bei den Überzugsmitteln handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise bis 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze beispielsweise bei 10 Gew.-% liegt. Der Festkörper wird gebildet aus für die Elektrottauchlackierung üblichen Bindemitteln, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, Füllstoffen, Pigmenten und lacküblichen Additiven.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen der Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, saure Gruppen, wie  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  und/oder  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Sie können auch kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen sein; diese Gruppen können quarternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht beispielsweise die üblichen kathodischen Elektrottauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel verwendet werden. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse ( $M_w$ ) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht sind die üblichen anionischen Gruppen enthaltenden anodisch abscheidbaren Elektrottauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL). Beispiele sind solche, wie sie in der DE-

A-28 24 418 beschrieben werden. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylicopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse ( $M_w$ ) von beispielsweise 300 bis 10000 und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  und/oder  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die Lacke können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, als ETL-Überzugsmittel ein ATL-Überzugsmittel zu verwenden, insbesondere bei der Realisierung der besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der der Basislack elektrophoretisch abgeschieden wird.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer können die ETL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente und/oder Füllstoffe in Frage. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente in Frage. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben. Insbesondere im Fall der ATL-Überzugsmittel ist es möglich, Pigmentpasten zu verwenden, wie sie in den dem Fachmann bekannten zur Herstellung von Zweischichtlackierungen des Basislack/Klarlack-Typs geeigneten Wasserbasislacken verwendet werden. Derartige Pigmentpasten können erhalten werden durch Anreiben der Pigmente in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz. Ein Beispiel für ein derartiges bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Basis eines anionisch stabilisierten Polyurethanharzes findet sich in der DE-A-40 00 889.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lösemittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht an sich bekannte farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet werden, wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

Die für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht erfindungsgemäß verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalen-

ter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Systeme auf Basis organischer Lösemittel handeln oder es handelt sich bevorzugt um Wasserbasislacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der dritten Überzugsschicht verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%, bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislackes. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/Freies Isocyanat, Hydroxyl/Blokiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Basislack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

Weiterhin können die Basislacke lackübliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoffe, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Beispiele für Basislacksysteme auf Lösemittelbasis, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, findet man in DE-A-37 15 254, DE-A-39 13 001, DE-A-41 15 948, DE-A-42 18 106, EP-A-0 289 997 und WO-91 00 895.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Wasserbasislacksysteme findet man in DE-A-29 26 584, DE-A-36 28 124, DE-A-38 41 540, DE-A-39 03 804, DE-A-39 15 459, DE-

A-40 01 841, DE-A-39 09 857, DE-A-40 11 633, DE-A-41 07 136, DE-A-41 22 266, EP-A-0 089 497, EP-A-0 226 171, EP-A-0 228 003, EP-A-0 287 144, EP-A-0 297 576, EP-A-0 301 300, EP-A-0 353 797, EP-A-0 354 261, EP-A-0 401 565, EP-A-0 424 705, EP-A-0 512 524 und EP-A-0 584 818.

Es ist bevorzugt, wenn der zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht verwendete Elektrotauchlack einen Farbton aufweist, der dem des zur Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Basislackes nahekommt oder gleich ist. Bevorzugt ist unter einander nahekommenen Farbtönen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß der sich aus Helligkeitsdifferenz, Bunttondifferenz und Buntheitsdifferenz zusammensetzende farbabstand zwischen den jeweils bei deckender Lackierung und einer Meßgeometrie von (45/0) bestimmten Farbtöne der zweiten und der dritten Überzugsschicht einen n-fachen  $\Delta E^*$  (CIELAB)-Wert nicht überschreitet, wobei als  $\Delta E^*$  (CIELAB)-Bezugswert derjenige gilt, der sich in dem dem Fachmann geläufigen CIE-x,y-Diagramm (Chromatizitätsdiagramm) in Anlehnung an DIN 6175 für den Farbton der dritten Überzugsschicht ergibt und wobei folgende Beziehung gilt:

$n \leq 90$  im mit  $\Delta E^* = 0,3$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,  
 $n \leq 50$  im mit  $\Delta E^* = 0,5$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,  
 $n \leq 40$  im mit  $\Delta E^* = 0,7$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,  
 $n \leq 30$  im mit  $\Delta E^* = 0,9$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,

Als Klarlacküberzugsmittel für die Erzeugung der vierten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten oder im Falle der besonderen und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für die Erzeugung der dritten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten sind grundsätzlich alle üblichen Klarlacke oder transparent farbige oder farblos pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln. Sie können lösemittelfrei (flüssig oder als Pulverklarlack) sein, oder es kann sich um Systeme auf der Basis von Lösemitteln handeln oder es handelt sich um wasserverdünnbare Klarlacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind. Bei den wasserverdünnbaren Klarlacksystemen kann es sich um wasserlösliche oder in Wasser dispergierte Systeme, beispielsweise Emulsionssysteme oder Pulverslurry-Systeme handeln. Die Klarlacküberzugsmittel härten beim Einbrennen unter Ausbildung kovalenter Bindungen infolge chemischer Vernetzung aus.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacken handelt es sich um übliche Klarlacküberzugsmittel, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acryl-Copolymerharze verwendet werden. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre

Funktionalitäten zwischen Basislack und Vernetzer sind: Carboxyl/Epoxid, Hydroxyl/Methylether, Hydroxyl/Freies Isocyanat, Hydroxyl/Blockiertes Isocyanat, (Meth)acryloyl/CH-acide Gruppe. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementären Funktionalitäten in einem Klarlack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Klarlacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke lackübliche Additive, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, insbesondere jedoch Rheologiesteuerer, wie Mikrogele, NAD (= non-aqueous-dispersions), disubstituierte Harnstoffe ("sagging control agents") sowie Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien enthalten.

Beispiele für ein- (1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wäßrige Klarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

Beispiele für ein- (1K) oder zweikomponentige (2K) Wasserklarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung der transparenten Überzugsschicht bevorzugt eingesetzten Pulverklarlacksysteme findet man in EP-A-0 509 392, EP-A-0 509 393, EP-A-0 522 648, EP-A-0 544 206, EP-A-0 555 705, DE-A-42 22 194, DE-A-42 27 580.

Der transparente Überzug kann in einer einzigen Schicht oder in Form von mehreren Schichten aus dem gleichen oder aus mehreren verschiedenen transparenten Überzugsmitteln aufgebracht werden. Zweckmäßig wird die transparente Überzugsschicht jedoch als vierte Schicht oder im Falle der besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als dritte Schicht aus nur einem Klarlacküberzugsmittel aufgebracht. Bevorzugt werden dabei solche Klarlacküberzugsmittel verwendet, die eine möglichst geringe Ablaufneigung besitzen, beispielsweise festkörperreiche Klarlacke mit entsprechend eingestelltem rheologischen Verhalten. Besonders bevorzugt sind Pulverklarlacke.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren sind autophoretisch beschichtbare, metallische Oberfläche aufweisende Rohkarossen bevorzugt. Diese können aus einem einzigen Metall gefertigt oder in Mischbauweise aus mehreren metallischen Werkstoffen und/oder aus mit einer entsprechenden Metallschicht versehenen Kunststoffteilen aufgebaut sein. Als metallische Oberflächen kommen von Autophoreselacksystemen, insbesondere bei saurem pH von beispielsweise zwischen 1 und 6 unter Freisetzung von Metallionen angreifbare, dem Fachmann geläufige übliche Metalloberflächen in Frage, beispielsweise aus Eisen, Zink, Aluminium oder entsprechenden Legierungen, aber auch beispielsweise verzinkte Stahloberflächen. Die Metalloberflächen können vorbehandelt, beispielsweise mit einer Phosphatierung und gegebenenfalls Passivierung versehen sein. Dies ist jedoch gerade unter Korrosionsschutzgesichts-

punkten nicht notwendig und stellt somit einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Es sei darauf hingewiesen, daß der in der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Rohkarossen" insbesondere Kraftfahrzeugrohkarossen aber beispielsweise auch deren Bauteile sowie Sichtflächen beinhaltende Kraftfahrzeugchassis umfaßt.

Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht aus dem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel autophoretisch in üblicher Weise, bevorzugt im Tauchverfahren, bevorzugt in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 25 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 20 µm abgeschieden. Vor der weiteren Beschichtung mit dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel kann die autophoretisch abgeschiedene Überzugsschicht vor dem Einbrennen mit Wasser und/oder gegebenenfalls mit speziellen Lösungen nachbehandelt, beispielsweise gespült werden, wie beispielsweise in DE-A-35 00 443, US 3 647 567, US 3 795 546, US 4 030 945, WO 95 04 606, WO 96 10 461 beschrieben. (Im Zusammenhang mit der Applikation des autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittels kann der Begriff "Einbrennen" abhängig von der Art des Autophoreselacksystems ein Einbrennen unter chemischer Vernetzung der Autophoreselacküberzugsschicht oder eine rein physikalische Trocknung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise unter Schmelzen oder Versintern und Ausbildung eines geschlossenen Autophoreselacküberzuges bedeuten). Nach dem Einbrennen bei dem verwendeten Autophoreselacksystem angepaßten Temperaturen zwischen 80 und 190°C, beispielsweise bevorzugt zwischen 100°C und 160°C, wird auf das so erhaltene mit einer einen spezifischen Widerstand von insbesondere 10<sup>3</sup> bis 10<sup>8</sup> Ohm·cm aufweisenden Überzugsschicht versehene Substrat die zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel bevorzugt in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 45 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 bis 30 µm, aufgetragen und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen 130 und 180°C eingebrannt. Die zweite Überzugsschicht besitzt im allgemeinen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, d. h. sie weist im eingebrannten Zustand einen spezifischen Widerstand von im allgemeinen über 10<sup>9</sup> Ohm·cm auf und es handelt sich bei ihr insbesondere im Falle der besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um eine farb- und/oder effektgebende Überzugsschicht, nämlich eine Basislacksschicht.

Die autophoretisch abgeschiedene, erste Überzugsschicht dient insbesondere der Schutzwirkung gegen chemischen und korrosiven Angriff, so daß es bevorzugt ist die gesamte Oberfläche des Substrates zu beschichten.

Der durch Elektrotauchlackierung erhaltene und im eingebrannten Zustand elektrisch isolierende Überzug kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das beispielsweise dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es beispielsweise im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt (insbesondere bei der besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung) eine ganzflächige erste Beschichtung durch autophoretische Abscheidung aus dem Autophoreselack und eine zweite Beschichtung aus dem ETL-Überzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d. h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Anschließend erfolgt der Auftrag, beispielsweise ein

Spritzauftrag, der dritten Überzugsschicht, beispielsweise aus einem farb- und/oder effektgebenden Basislack oder im Falle der besonderen und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung aus einem Klarlacküberzugsmittel.

Ein Spritzauftrag der dritten Überzugsschicht aus dem farb- und/oder effektgebenden Basislack erfolgt in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von 10 bis 25 µm, beispielsweise durch Druckluftspritzen, Airless-Spritzen oder ESTA-Hochrotationsspritzen.

Im Anschluß an die Applikation einer dritten farb- und/oder effektgebenden Überzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Ablüftphase, z. B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag des Klarlacks, bevorzugt im Naß-in-Naß-Verfahren. Die vierte Oberzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen Lack oder Pulverklarlack (in diesem Fall handelt es sich um eine Trocken-in-Naß-Applikation) aufgebracht und gemeinsam mit der dritten Überzugsschicht bei erhöhten Temperaturen beispielsweise von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln aufgebracht werden. Erfindungsgemäß wird so gearbeitet, daß die Schichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder die Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschichten zwischen 40 und 80 µm, bevorzugt zwischen 40 und 60 µm beträgt.

Es ist auch möglich, wenn auch nicht bevorzugt, die farb- und/oder effektgebende Basislackschicht im Naß-in-Naß-Verfahren auf die nicht eingebrannte zweite Überzugsschicht aufzubringen und die beiden Oberzugsschichten gemeinsam vor Applikation der transparenten Überzugsschicht oder Oberzugsschichten einzubrennen.

Im Falle der besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Auftrag des Klarlacks auf die zweite, eingebrannte farb- und/oder effektgebende ETL-Überzugsschicht. Die Klarlacküberzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen oder Pulverklarlack aufgebracht und beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln aufgebracht werden. Erfindungsgemäß wird bevorzugt so gearbeitet, daß die Schichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder die Gesamtschichtdicke mehrerer transparenter Überzugsschichten zwischen 40 und 80 µm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 µm beträgt.

Gute Ergebnisse können auch erhalten werden, wenn auf die aus dem autophoretisch abscheidbaren und aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel erstellte Zweischichtaufbau anstelle des Basislack/Klarlack-Aufbaus eine Überzugsschicht aus einem pigmentierten Pulverdecklack in einer Schichtdicke von 40 bis 90 µm, bevorzugt von 50 bis 80 µm aufgetragen und eingebrannt wird, wobei der Auftrag von einer oder mehreren Klarlackschichten folgen kann. Dabei kann dem Pulverdecklack ein an sich bekanntes Pulverklarlack-Bindemittel/Vernetzer-System zugrundeliegen, wie beispielsweise vorstehend schon im Zusammenhang mit den Pulverklarlacken beschrieben. Der Pulverdecklack enthält farb- und/oder effektgebende Pigmente, wie sie beispielsweise vorstehend für die Basislacke beschrieben sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere

von Kraftfahrzeuglackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau sowie verbessertem Glanz und Decklackstand. Es hat sich gezeigt, daß hervorragende Eigenschaften durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise erzielt werden, obwohl diese den Wegfall von üblichen Spritzfüllerschichten ermöglicht. Trotz hoher Schichtdicke beim Klarlackauftrag sind die Gesamtschichtdicken der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen sehr gering. Sie liegen insbesondere bei 90 bis 130 µm oder im Falle der besonderen und unabhängigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 80 bis 110 µm und unterschreiten den Bereich üblicher Kraftfahrzeugerstickierungen mit vergleichbar hoher Klarlackschichtdicke.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Grundierungsschicht, einer Basislackschicht und einer oder mehrerer Klarlackschichten auf ein Substrat, das eine autophoretisch beschichtbare metallische Oberfläche aufweist, wobei zwischen dem Auftrag der Grundierungsschicht und dem Auftrag der Basislackschicht eine Zwischenschicht aufgetragen werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierungsschicht als erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel durch autophoretische Abscheidung aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf die weiteren Überzugsschichten aufgebracht werden, so daß die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80—130 µm liegt und die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschichten bei 40—80 µm liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel erstellt wird, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die erste Überzugsschicht direkt folgende Schicht durch elektrophoretische Abscheidung eines elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittels aufgebracht wird, das zu einer elektrisch isolierenden zweiten Überzugsschicht führt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Überzugsschicht eine Zwischenschicht gebildet und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird, die mit einer oder mehreren Klarlacküberzugsmitteln überlackiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird, die mit einer oder mehreren Klarlackschichten überlackiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß so gearbeitet wird, daß die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus bei 90—130 µm liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß so gearbeitet wird, daß die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus bei

80—110  $\mu\text{m}$  liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Überzugsschicht in einer Trockenschichtdicke von 5—25  $\mu\text{m}$  erstellt wird.

5

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B05D 7/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/07527</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 26. Februar 1998 (26.02.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/04462 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. August 1997 (14.08.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 33 173.0      17. August 1996 (17.08.96)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BLUM, Joachim [DE/DE]; Johann-Scheibler-Strasse 14, D-42897 Remscheid (DE). ENGEL, Dieter [DE/DE]; Nettenberg 63, D-42349 Wup- pertal (DE). KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss- Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Wal- ter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). VOGT-BIRNBRICH, Bettina [DE/DE]; Untenitter 3, D- 42719 Solingen (DE). <b>(74) Anwalt:</b> TÜRK, GILLE, HRABAL, LEIFERT; Bruckner- strasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR APPLYING A MULTILAYERED COAT OF LACQUER		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>In a process for applying a multilayered coat of lacquer, a priming layer, a base lacquer layer and one or more clear lacquer coatings are applied on a metallic surface that can be autophoretically coated. An intermediate layer can be applied between the priming layer and the base lacquer layer. The priming layer is applied as a first coating layer made of a coating agent that can be autophoretically deposited and is then baked, and the other coating layers are then applied, so that the total dry layer thickness of the multilayered coat of lacquer lies between 80 and 130 <math>\mu\text{m}</math> and the total dry layer thickness of the clear lacquer layers lies between 40 and 80 <math>\mu\text{m}</math>.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Grundierungsschicht, einer Basislackschicht und einer oder mehrere Klarlackschichten auf ein Substrat, das eine autophoretisch beschichtbare metallische Oberfläche aufweist, wobei zwischen dem Auftrag der Grundierungsschicht und dem Auftrag der Basislackschicht eine Zwischenschicht aufgetragen werden kann, bei dem die Grundierungsschicht als erste Überzugsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel durch autophoretische Abscheidung aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf die weiteren Überzugsschichten aufgebracht werden, so daß die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80-130 <math>\mu\text{m}</math> liegt und die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschichten bei 40-80 <math>\mu\text{m}</math> liegt.</p>		

